

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

10/089139

PCT/JP 00 / 6959

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

26.10.00

REC'D 15 DEC 2000

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年10月 8日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第287785号

出 願 人

Applicant (s):

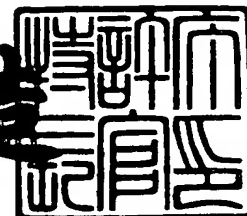
セイミケミカル株式会社

PRIORITY  
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年12月 1日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3099139

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 P9417  
 【提出日】 平成11年10月 8日  
 【あて先】 特許庁長官殿  
 【国際特許分類】 C01G 5/00  
 H01M 4/04  
 H01M 4/58

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目 2 番 1 0 号 セイミケミカル株式会社内

【氏名】 数原 学

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目 2 番 1 0 号 セイミケミカル株式会社内

【氏名】 斎藤 尚

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目 2 番 1 0 号 セイミケミカル株式会社内

【氏名】 加藤 務

【特許出願人】

【識別番号】 000108030

【氏名又は名称】 セイミケミカル株式会社

【代理人】

【識別番号】 100083404

【弁理士】

【氏名又は名称】 大原 拓也

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 042860

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウムコバルト複合酸化物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均粒径  $1 \sim 20 \mu\text{m}$  かつ比表面積が  $2 \sim 200 \text{m}^2/\text{g}$  のオキシ水酸化コバルト粉末と、重量平均粒径  $1 \sim 50 \mu\text{m}$  かつ比表面積が  $0.1 \sim 10 \text{m}^2/\text{g}$  の炭酸リチウム粉末とを乾式混合後、 $850 \sim 950^\circ\text{C}$  で  $4 \sim 30$  時間、酸素含有雰囲気中で焼成してなる、式  $\text{LiCoO}_2$  で表され、かつ  $\text{CuK}\alpha$  を線源とする X 線回折によって測定される  $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$  の  $(110)$  面回折ピーク半値幅が  $0.070 \sim 0.110^\circ$  であることを特徴とするリチウム二次電池用六方晶系リチウムコバルト複合酸化物の製造方法。

【請求項2】 上記  $(110)$  面回折ピーク半値幅が、 $0.080 \sim 0.100^\circ$  である請求項1に記載のリチウム二次電池用六方晶系リチウムコバルト複合酸化物の製造方法。

【請求項3】 上記六方晶系リチウムコバルト複合酸化物の充填プレス密度が  $2.90 \sim 3.35 \text{g}/\text{cm}^3$  である請求項1または2に記載のリチウム二次電池用六方晶系リチウムコバルト複合酸化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、改良されたりチウム二次電池用リチウムコバルト複合酸化物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、機器のポータブル化、コードレス化が進むにつれ、小型、軽量でかつ高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池に対する期待が高まっている。非水電解液二次電池用の活物質には、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$  などのリチウムと遷移金属との複合酸化物が知られている。

【0003】

なかでも、リチウムコバルト複合酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) を正極活物質として用い、リチウム合金や、グラファイト、カーボンファイバーなどのカーボンを負極として用いたリチウム二次電池は、4 V級の高い電圧が得られるため、高エネルギー密度を有する電池として広く使用されている。

## 【0004】

しかしながら、充放電サイクルの繰り返しによりその電池放電容量が徐々に減少するというサイクル特性の劣化の問題、あるいは安全性が不十分である等の問題があった。また、体積容量密度の点でもさらなる高密度化が求められている。

## 【0005】

これらの電池特性を改良するために、特開平 10-1316 号公報には、サイクル特性等の向上のため、コバルトの原子価が 3 価である水酸化コバルト、オキシ水酸化コバルト等を水酸化リチウム水溶液中に分散させた後、加熱処理する製造方法が提案されている。

## 【0006】

また、特開平 10-279315 号公報には、コバルトの原子価が 3 価である三酸化二コバルト、オキシ水酸化コバルト等を酸化リチウム等と 250~1000℃で焼成することにより、高容量かつサイクル特性のよい活物質とすることが提案されている。

## 【0007】

また、特開平 10-312805 号公報には、六方晶系であり、格子定数の c 軸長が、14.051 オングストローム以下であり、結晶子の (110) 方向の結晶子径が 45~100 nm である  $\text{LiCoO}_2$  を正極活物質とすることにより、二次電池のサイクル特性を向上させることが提案されている。

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、 $\text{LiCoO}_2$  を正極活物質に用いたリチウム二次電池において、これら従来の技術ではサイクル特性、初期重量容量密度、体積容量密度、ならびに安全性、および量産が容易な製造方法等をすべて満足するものがいまだ得られていないのが実情である。

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者らは、鋭意検討した結果、特定の結晶構造を有する正極活物質を用いることにより、大きな容量密度を有するとともに、特段に二次電池のサイクル特性と安全性ならびに量産性が改善されることを見出した。

## 【0010】

本発明の製造方法によれば、上記の特定結晶構造を有する正極活物質は、重量平均粒径  $1 \sim 20 \mu\text{m}$  かつ比表面積が  $2 \sim 200 \text{m}^2/\text{g}$  のオキシ水酸化コバルト粉末と、重量平均粒径  $1 \sim 50 \mu\text{m}$  かつ比表面積が  $0.1 \sim 10 \text{m}^2/\text{g}$  の炭酸リチウム粉末とを乾式混合後、 $850 \sim 950^\circ\text{C}$  で  $4 \sim 30$  時間、酸素含有雰囲気中で焼成することにより得られ、この正極活物質は、式  $\text{LiCoO}_2$  で表され、かつ  $\text{CuK}\alpha$  を線源とする X 線回折によって測定される  $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$  の  $(110)$  面回折ピーク半値幅が  $0.070 \sim 0.110^\circ$  であることを特徴としている。

## 【0011】

$\text{CuK}\alpha$  を線源とする X 線回折によって測定される  $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$  の  $(110)$  面回折ピーク半値幅は、リチウム含有複合酸化物の特定方向の結晶子径を反映し、結晶子径は小さいほど、半値幅が大きくなる関係にあると思われる。本発明において、半値幅とはピーク高さの二分の一におけるピーク幅を意味する。

## 【0012】

$(110)$  面回折ピーク半値幅が  $0.070^\circ$  未満であると、正極活物質として用いた二次電池の充放電サイクル耐久性、初期容量、平均放電電圧、あるいは安全性が低下するので好ましくない。また、 $(110)$  面の回折ピーク半値幅が  $0.110^\circ$  を超えると二次電池の初期容量、安全性が低下するので好ましくない。特に好ましい範囲は  $(110)$  面回折ピーク半値幅が  $0.080 \sim 0.100^\circ$  である。

## 【0013】

本発明において、平均粒径とは重量平均粒径である。なお、本発明において、



重量平均粒径は、質量基準で粒度分布を求め、全質量を100%とした累積カーブにおいて、その累積カーブが50%となる点の粒径である。これを質量基準累積50%径ともいう（例えば、化学工学便覧「改定5版」（化学工学会編）p220～221の記載参照）。粒径の測定は、水等の媒体に超音波処理等で充分分散させて粒度分布測定する（例えば、日機装株式会社製マイクロトラックHRA X-100等を用いる）ことにより行う。

## 【0014】

本発明においては、コバルト原料として特定性状のオキシ水酸化コバルトを使用するが、オキシ水酸化コバルトの重量平均粒径が1  $\mu\text{m}$ 未満であると、電池の安全性が低下したり、正極電極層の充填密度が低下する結果、体積当たりの容量が低下するので好ましくない。また、オキシ水酸化コバルトの重量平均粒径が20  $\mu\text{m}$ を超えると、初期容量が低下したり、二次電池の大電流での放電特性が低下するので好ましくない。オキシ水酸化コバルトの特に好ましい重量平均粒径は4～15  $\mu\text{m}$ である。

## 【0015】

オキシ水酸化コバルトは、含水状態で製造される場合があるが、かかる場合は比表面積の測定が困難である。そのため、本発明におけるオキシ水酸化コバルトの比表面積とは、含水オキシ水酸化コバルトの場合は含水物を120℃にて16時間乾燥脱水した後の粉末についての比表面積を意味する。

## 【0016】

本発明において、含水オキシ水酸化コバルトを用いる場合は、あらかじめ乾燥して用いることが好ましく、例えば120℃で16時間乾燥した後、その粉体を用いるのが好ましい。

## 【0017】

本発明において、オキシ水酸化コバルトの比表面積が2  $\text{m}^2/\text{g}$ 未満であると、大電流での放電容量が低下するので好ましくない。また、オキシ水酸化コバルトの比表面積が200  $\text{m}^2/\text{g}$ を超えると、正極電極層の充填密度が低下する結果、体積当たりの容量が低下するので好ましくない。オキシ水酸化コバルトの特に好ましい比表面積は20～100  $\text{m}^2/\text{g}$ である。

## 【0018】

本発明は、リチウム原料として特定性状の炭酸リチウムを使用する。炭酸リチウムの重量平均粒径が $1\mu\text{m}$ 未満であると粉体の嵩密度が低下し、量産時の生産性が低下するので好ましくない。また、炭酸リチウムの重量平均粒径が $50\mu\text{m}$ を超えると、初期容量が低下するので好ましくない。炭酸リチウムの特に好ましい重量平均粒径は $5\sim 30\mu\text{m}$ である。

## 【0019】

炭酸リチウムの比表面積が $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 未満であると、単位重量当たりの初期放電容量が低下するので好ましくない。また、炭酸リチウムの比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ を超えると、正極電極層の充填密度が低下する結果、体積当たりの容量が低下するので好ましくない。炭酸リチウムの特に好ましい比表面積は $0.3\sim 3\text{m}^2/\text{g}$ である。

## 【0020】

本発明においては、オキシ水酸化コバルト粉末と、炭酸リチウム粉末とを乾式混合後、 $850\sim 950^\circ\text{C}$ で $4\sim 30$ 時間、酸素含有雰囲気中で焼成する。この場合、湿式混合は生産性が低いので好ましくない。焼成温度が $850^\circ\text{C}$ 未満であると、安全性が低下したり、充放電サイクル耐久性が低下するので好ましくない。焼成温度が $950^\circ\text{C}$ を超えると、初期容量が低下するので好ましくない。特に好ましい焼成温度は $880\sim 920^\circ\text{C}$ である。

## 【0021】

また、焼成時間が4時間未満であると、量産時に焼成状態が不均一になり特性にバラツキを生じ易いので好ましくない。30時間以上であると生産性が低下するので好ましくない。特に好ましくは $8\sim 20$ 時間の焼成時間が採用される。

## 【0022】

この焼成は酸素含有雰囲気下で行なうことが必要である。酸素濃度は $10\sim 100$ 体積%であり、特に好ましくは $19\sim 50$ 体積%である。酸素濃度が低いと活物質の電池性能が低下するので好ましくない。

## 【0023】

本発明の製造方法により得られる(110)面の回折ピーク半値幅が特定の値

を有する正極活物質を用いた二次電池は、初期容量を維持しつつ、従来の活物質より高い安全性、充放電サイクル耐久性が優れている。

## 【0024】

本発明によるリチウムコバルト複合酸化物のなかでも、リチウム複合酸化物の充填プレス密度が $2.90 \sim 3.35 \text{ g/cm}^3$ である活物質が、正極の電極層における単位体積当たりの容量密度を高くできるので好ましい。本発明において、充填プレス密度とは、リチウム複合酸化物粉末を $1 \text{ t/cm}^2$ の荷重でプレスしたときのプレス成形体の見掛け密度を意味する。

## 【0025】

充填プレス密度が $2.90 \text{ g/cm}^3$ 未満であると、塗工・プレス時の正極電極層の密度が低下する結果、体積当たりの容量が低下するので好ましくない。充填プレス密度が $3.35 \text{ g/cm}^3$ を超えると、電池の高電流密度での容量発現性が低下するので好ましくない。リチウム複合酸化物の充填プレス密度は $3.05 \sim 3.25 \text{ g/cm}^3$ が特に好ましい。

## 【0026】

本発明の複合酸化物の粉末に、アセチレンブラック、黒鉛、ケッチエンブラック等のカーボン系導電材と結合材を混合することにより正極合剤が形成される。結合材には、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミド、カルボキシメチルセルロース、アクリル樹脂等が用いられる。

## 【0027】

本発明の複合酸化物の粉末、導電材、結合材、ならびに結合材の溶媒または分散媒からなる、スラリーまたは混練物をアルミニウム箔、ステンレス箔等の正極集電体に塗布／担持させて正極板とする。セパレータには多孔質ポリエチレンフィルム、多孔質ポリプロピレンフィルム等が使用される。

## 【0028】

本発明の複合酸化物を正極活物質として用いるリチウム電池において、電解質溶液の溶媒としては炭酸エステルが好ましい。炭酸エステルは環状、鎖状いずれも使用できる。環状炭酸エステルとしてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート（EC）等が例示される。鎖状炭酸エステルとしてはジメチルカーボ

ネート、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等が例示される。

#### 【0029】

本発明では、上記炭酸エステルを単独でまたは2種以上を混合して使用できる。また、他の溶媒と混合して使用してもよい。また、負極活物質の材料によっては、鎖状炭酸エステルと環状炭酸エステルを併用すると、放電特性、サイクル耐久性、充放電効率が改良できる場合がある。

#### 【0030】

また、これらの溶媒にフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（例えばアトケム社カイナー）、特開平10-294131号公報に開示されたフッ化ビニリデン-パーフルオロプロピルビニルエーテル共重合体を添加し、下記の溶質を加えることによりゲルポリマー電解質としても良い。

#### 【0031】

電解質溶液またはポリマー電解質の溶質としては、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等をアニオンとするリチウム塩のいずれか1種以上を使用することが好ましい。上記の電解質溶液またはポリマー電解質中の溶質（例えば上記のリチウム塩）は0.2～2.0 mol/l（リットル）の濃度とするのが好ましい。この範囲を逸脱すると、イオン伝導度が低下し、電解質の電気伝導度が低下する。より好ましくは0.5～1.5 mol/lが選定される。

#### 【0032】

本発明の正極活物質を用いる二次電池において、負極活物質には、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料が用いられる。この負極活物質を形成する材料は、この性質を有するものであれば特に限定されないが、例えばリチウム金属、リチウム合金、炭素材料、周期表14、15族の金属を主体とした酸化物、炭素化合物、炭化ケイ素化合物、酸化ケイ素化合物、硫化チタン、炭化ホウ素化合物等が挙げられる。

#### 【0033】

炭素材料としては、様々な熱分解条件で有機物を熱分解したものや人造黒鉛、

天然黒鉛、土壌黒鉛、膨張黒鉛、鱗片状黒鉛等を使用できる。また、酸化物としては、酸化スズを主体とする化合物が使用できる。負極集電体としては、銅箔、ニッケル箔等が用いられる。

#### 【0034】

本発明における正極活物質を用いる二次電池における正極及び負極は、活物質を有機溶媒と混練してスラリーとし、該スラリーを金属箔集電体に塗布、乾燥、プレスして得ることが好ましい。本発明のリチウム電池の形状には特に制約はない。シート状（いわゆるフィルム状）、折り畳み状、巻回型有底円筒形、ボタン形等が好ましく挙げられ、用途に応じて選択される。

#### 【0035】

##### 【実施例】

以下に実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

#### 【0036】

##### 【実施例1】

重量平均粒径  $15\ \mu\text{m}$  かつ比表面積が  $60\ \text{m}^2/\text{g}$  のオキシ水酸化コバルト粉末と、重量平均粒径  $15\ \mu\text{m}$  かつ比表面積が  $1.2\ \text{m}^2/\text{g}$  の炭酸リチウム粉末とを混合した。混合比は焼成後  $\text{LiCoO}_2$  となるように配合した。これら2種の粉末を乾式混合した後、空気に酸素ガスを添加することにより酸素濃度を28体積%とした雰囲気にて、 $910^\circ\text{C}$  で12時間焼成した。

焼成後の粉末について、理学電機製 RINT 2100 型 X 線回折装置を用いて X 線回折スペクトルを得た。CuK $\alpha$  線を使用したこの粉末 X 線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$  付近の (110) 面の回折ピーク半値幅は  $0.091^\circ$  であった。このリチウムコバルト複合酸化物粉末を  $1\ \text{t}/\text{cm}^2$  でプレスし、その体積と重量から充填プレス密度を求めたところ、 $3.18\ \text{g}/\text{cm}^3$  であった。

このようにして得た  $\text{LiCoO}_2$  粉末と、アセチレンブラックと、ポリテトラフルオロエチレン粉末とを 80/16/4 の重量比で混合し、トルエンを添加しつつ混練、乾燥し、厚さ  $150\ \mu\text{m}$  の正極板を作製した。

そして、厚さ  $20\ \mu\text{m}$  のアルミニウム箔を正極集電体とし、セパレータには厚さ  $25\ \mu\text{m}$  の多孔質ポリプロピレンを用いた。厚さ  $500\ \mu\text{m}$  の金属リチウム箔を負極に用い、負極集電体にニッケル箔  $20\ \mu\text{m}$  を使用し、電解液には  $1\text{M LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  (1:1) を用いてステンレス製簡易密閉セル型電池をアルゴングローブボックス内で2個組み立てた。

その内の1個の電池については、 $25^\circ\text{C}$  にて正極活物質  $1\text{g}$  につき  $75\text{mA}$  の負荷電流で  $4.3\text{V}$  まで充電し、正極活物質  $1\text{g}$  につき  $75\text{mA}$  の負荷電流にて  $2.5\text{V}$  まで放電して初期放電容量を求めた。さらに、この電池について、引き続き充放電サイクル試験を30回行なった。その結果、 $25^\circ\text{C}$ 、 $2.5\sim 4.3\text{V}$  における初期放電容量は  $149\text{mAh/g}$  であり、30回充放電サイクル後の容量維持率は  $96.3\%$  であった。

また、他方の電池については、正極面積  $1\text{cm}^2$  につき定電流  $0.2\text{mA}$  で  $4.3\text{V}$  まで充電し、アルゴングローブボックス内で解体し、充電後の正極体シートを取り出し、その正極体シートを洗滌後、径  $3\text{mm}$  に打ち抜き、ECとともにアルミカプセルに密閉し、走査型差動熱量計にて  $5^\circ\text{C}/\text{分}$  の速度で昇温して発熱開始温度を測定した。その結果、発熱開始温度は  $165^\circ\text{C}$  であった。

【0037】

#### [実施例2]

重量平均粒径  $8\ \mu\text{m}$  かつ比表面積が  $50\text{m}^2/\text{g}$  のオキシ水酸化コバルト粉末と、重量平均粒径  $15\ \mu\text{m}$  かつ比表面積が  $1.2\text{m}^2/\text{g}$  の炭酸リチウム粉末とを混合した。混合比は焼成後  $\text{LiCoO}_2$  となるように配合した。これら2種の粉末を乾式混合した後、空気に酸素ガスを添加することにより酸素濃度を28体積%とした雰囲気にて、 $910^\circ\text{C}$  にて12時間焼成した。

焼成後の粉末について、理学電機製 RINT 2100 型 X線回折装置を用いて X線回折スペクトルを得た。CuK $\alpha$  線を使用したこの粉末 X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$  付近の (110) 面の回折ピーク半値幅は  $0.095^\circ$  であった。また、上記実施例1と同様にして、このリチウムコバルト複合酸化物粉末の充填プレス密度を求めたところ、 $3.01\text{g}/\text{cm}^3$  であった。

このようにして得た  $\text{LiCoO}_2$  粉末を用いた他は、上記実施例1と同様にし

て、簡易密閉セル型電池をアルゴングローブボックス内で2個組み立てた。その内の1個について、上記実施例1と同じく電池の初期容量と30サイクル後の容量を求めたところ、25℃、2.5～4.3Vにおける初期放電容量は148mAh/gであり、30回充放電サイクル後の容量維持率は97.0%であった。

また、上記実施例1と同様にして、他方の電池について、充電された正極活物質の電解液との反応性を求めたところ、発熱開始温度は169℃であった。

### 【0038】

#### 〔実施例3〕

重量平均粒径12μmかつ比表面積が66m<sup>2</sup>/gのオキシ水酸化コバルト粉末と、重量平均粒径28μmかつ比表面積が0.43m<sup>2</sup>/gの炭酸リチウム粉末とを混合した。混合比は焼成後LiCoO<sub>2</sub>となるように配合した。これら2種の粉末を乾式混合した後、空気に酸素ガスを添加することにより酸素濃度を19体積%とした雰囲気にて、890℃にて18時間焼成した。

焼成後の粉末について、理学電機製RINT 2100型X線回折装置を用いてX線回折スペクトルを得た。CuKα線を使用したこの粉末X線回折において、2θ=66.5±1°付近の(110)面の回折ピーク半値幅は0.083°であった。上記実施例1と同様にして、このリチウムコバルト複合酸化物粉末の充填プレス密度を求めたところ、3.12g/cm<sup>3</sup>であった。

このようにして得たLiCoO<sub>2</sub>粉末を用いた他は、上記実施例1と同様にして、簡易密閉セル型電池をアルゴングローブボックス内で2個組み立てた。その内の1個について、上記実施例1と同じく電池の初期容量と30サイクル後の容量を求めたところ、25℃、2.5～4.3Vにおける初期放電容量は148mAh/gであり、30回充放電サイクル後の容量維持率は95.3%であった。

また、上記実施例1と同様にして、他方の電池について、充電された正極活物質の電解液との反応性を求めたところ、発熱開始温度は173℃であった。

### 【0039】

#### 〔比較例1〕

オキシ水酸化コバルトの代わりに、重量平均粒径8μm、比表面積0.66m<sup>2</sup>/gの酸化コバルト(Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)粉末を用いた他は、上記実施例3と同様に

して  $\text{LiCoO}_2$  を合成した。

焼成後の粉末について、上記実施例 1 と同様にして測定した (110) 面の回折ピーク半値幅は  $0.133^\circ$  であった。また、上記実施例 1 と同様にして、このリチウムコバルト複合酸化物粉末の充填プレス密度を求めたところ、 $2.75 \text{ g/cm}^3$  であった。

このようにして得た  $\text{LiCoO}_2$  粉末を用いた他は、上記実施例 1 と同様にして、簡易密閉セル型電池をアルゴングローブボックス内で 2 個組み立て、その内の 1 個について、上記実施例 1 と同じく電池の初期容量と 30 サイクル後の容量を求めたところ、 $25^\circ\text{C}$ 、 $2.5 \sim 4.3 \text{ V}$  における初期放電容量は  $148 \text{ mAh/g}$  であり、30 回充放電サイクル後の容量維持率は  $96.4\%$  であった。

また、上記実施例 1 と同様にして、他方の電池について、充電された正極活物質の電解液との反応性を求めたところ、発熱開始温度は  $155^\circ\text{C}$  であった。

#### 【0040】

##### [比較例 2]

重量平均粒径  $30 \mu\text{m}$ 、比表面積  $7 \text{ m}^2/\text{g}$  のオキシ水酸化コバルトを用いた他は、上記実施例 3 と同様にして  $\text{LiCoO}_2$  を合成した。焼成後の粉末について、上記実施例 1 と同様にして測定した (110) 面の回折ピーク半値幅は  $0.118^\circ$  であった。また、上記実施例 1 と同様にして、このリチウムコバルト複合酸化物粉末の充填プレス密度を求めたところ、 $3.15 \text{ g/cm}^3$  であった。

このようにして得た  $\text{LiCoO}_2$  粉末を用いた他は、上記実施例 1 と同様にして、簡易密閉セル型電池をアルゴングローブボックス内で 2 個組み立て、その内の 1 個について、上記実施例 1 と同じく電池の初期容量と 30 サイクル後の容量を求めたところ、 $25^\circ\text{C}$ 、 $2.5 \sim 4.3 \text{ V}$  における初期放電容量は  $137 \text{ mAh/g}$  であり、30 回充放電サイクル後の容量維持率は  $92.3\%$  であった。

また、上記実施例 1 と同様にして、他方の電池について、充電された正極活物質の電解液との反応性を求めたところ、発熱開始温度は  $158^\circ\text{C}$  であった。

#### 【0041】

##### [比較例 3]

$780^\circ\text{C}$  で 12 時間焼成した他は、上記実施例 2 と同様にして  $\text{LiCoO}_2$  を



合成した。焼成後の粉末について、上記実施例 1 と同様にして測定した (110) 面の回折ピーク半値幅は  $0.138^\circ$  であった。また、上記実施例 1 と同様にして、このリチウムコバルト複合酸化物粉末の充填プレス密度を求めたところ、 $2.98 \text{ g/cm}^3$  であった。

このようにして得た  $\text{LiCoO}_2$  粉末を用いた他は、上記実施例 1 と同様にして、簡易密閉セル型電池をアルゴングローブボックス内で 2 個組み立て、その内の 1 個について、上記実施例 1 と同じく電池の初期容量と 30 サイクル後の容量を求めたところ、 $25^\circ\text{C}$ 、 $2.5 \sim 4.3 \text{ V}$  における初期放電容量は  $147 \text{ mAh/g}$  であり、30 回充放電サイクル後の容量維持率は  $96.5\%$  であった。

また、上記実施例 1 と同様にして、他方の電池について、充電された正極活物質の電解液との反応性を求めたところ、発熱開始温度は  $156^\circ\text{C}$  であった。

【0042】

【発明の効果】

本発明の製造方法により得られるリチウム二次電池用六方晶系リチウムコバルト複合酸化物を正極活物質に用いることにより、広い電圧範囲での使用を可能とし、大きな電気容量と優れた低温作動性を有する充放電サイクル耐久性に優れた安全性の高い非水電解液二次電池が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 広い電圧範囲での使用を可能とし、大きな電気容量と優れた低温作動性を有する充放電サイクル耐久性に優れた安全性の高い非水電解液二次電池用複合酸化物を得る。

【解決手段】 重量平均粒径  $1 \sim 20 \mu\text{m}$  かつ比表面積が  $2 \sim 200 \text{m}^2/\text{g}$  のオキシ水酸化コバルト粉末と、重量平均粒径  $1 \sim 50 \mu\text{m}$  かつ比表面積が  $0.1 \sim 10 \text{m}^2/\text{g}$  の炭酸リチウム粉末とを乾式混合後、 $850 \sim 950^\circ\text{C}$  で  $4 \sim 30$  時間、酸素含有雰囲気で焼成する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000108030]

1. 変更年月日	1990年 8月22日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号
氏 名	セイミケミカル株式会社

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**